PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2001-114762

(43) Date of publication of application: 24.04.2001

(51)Int.CI.

C07D211/46 C08K 5/3435 C08L101/00 C09K 15/30

(21)Application number: 11-289310

(71)Applicant: SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing:

12.10.1999

(72)Inventor: **HIGO MUTSUKO**

IYAMA HIRONOBU OKAMOTO KAZUNARI

(54) PIPERIDINE COMPOUND, ITS PRODUCTION AND USE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a stabilizer effective for imparting an organic material with excellent discoloration resistance. SOLUTION: The objective piperidine compound useful as a stabilizer for organic material is expressed by formula (I) (R1, R2 and R3 are each independently H or a 2-18C acyl and at least one of the above groups is a 2-18C acyl; R4 is a 2-18C acyl).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

03.07.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(1)

JPO and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely. 2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

(Among a formula, although R1, R2, and R3 express a hydrogen atom or the acyl group of carbon numbers 2-18 independently, respectively, these at least one expresses the acyl group of carbon numbers 2-18.) R4 expresses the acyl group of carbon numbers 2-18. Piperidine system compound shown.

[Claim 2] R4 Formula (II) R5-C (O)- (II) (R5 also has [the inside of a formula, and] the alkyl group, low-grade alkyl group, and/or low-grade alkenyl radical of carbon numbers 1-17—the cycloalkyl radical of some carbon numbers 3-10—) also having a low-grade alkyl group and/or a hydroxyl group and that the phenyl group of some carbon numbers 6-14 or a phenyl group has a low-grade alkyl group and/or a hydroxyl group also express the phenyl alkylene group of some carbon numbers 7-17. The piperidine system compound according to claim 1 characterized by being the radical chosen from the acyl group of the carbon numbers 2-18 shown.
[Claim 3] Formula (III)

(—R1, R2, and R3 have the same semantics as the above among a formula.) — piperidyl shown hydroxy carboxylate — formula (IV) R4-X (IV)

(R4 has the same semantics as the above among a formula.) X expresses a halogen atom, -OR7, -OR4, or -NR eight R9, and R7, R8, and R9 express a hydrogen atom or a low-grade alkyl group. The manufacture approach of the piperidine system compound according to claim 1 characterized by acylating with the acylating agent shown

[Claim 4] R4 — formula (II) R5-C (O)- (II) — (— the inside of a formula and R5 have the same semantics as the above.) — the manufacture approach of the piperidine system compound according to claim 3 characterized by being the radical chosen from the acyl group of the carbon numbers 2-18 shown.

[Claim 5] Claim 1, the stabilizer for organic materials which makes the piperidine system compound of a publication an active principle at either of two.

[Claim 6] The stabilization approach of the organic material characterized by making claim 1 and either of two contain the piperidine system compound of a publication.

[Claim 7] Claim 1, the stabilization organic material constituent which makes either of two come to contain the piperidine system compound of a publication.

[Translation done.]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2001-114762 (P2001-114762A)

(43)公開日 平成13年4月24日(2001.4.24)

(51) Int.Cl.7	識別記号		F I	=	テーマコード(参考)
C 0 7 D 211/46			C 0 7 D 211/46		4 C 0 5 4
C 0 8 K 5/3435			C 0 8 K 5/3435		4H025
C 0 8 L 101/00			C 0 8 L 101/00		4 J O O 2
C 0 9 K 15/30	no the greek i	-	C 0 9 K 15/30	•	

審査請求 未請求 請求項の数7 〇L (全 12 頁)

(21)出願番号	特願平11-289310	(71)出願人	000002093
(22)出願日	平成11年10月12日(1999.10.12)		住友化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
- 34	•	(72)発明者	肥後 睦子 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住
			友化学工業株式会社内
		(72)発明者	井山 浩锡
			大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住 友化学工業株式会社内
		(74)代理人	100093285
			弁理士 久保山 隆 (外2名)
·			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ピペリジン系化合物、その製法及びその用途

(57)【要約】

【課題】

耐着色性に優れた有機材料用

安定剤を提供する。

【解決手段】

式(1)

(式中、R、R、及びR、は、それぞれ独立に水素原子 又は炭素数2~18のアシル基を表すが、これらの少なく ともひとつは炭素数2~18のアシル基を表す。R、は、 炭素数2~18のアシル基を表す。)で示されるピペリジ ン系化合物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】式(1)

(式中、R₁、R₂及びR₃は、それぞれ独立に水素原子 又は炭素数2~18のアシル基を表すが、これらの少なく ともひとつは炭素数2~18のアシル基を表す。R、は、 炭素数2~18のアシル基を表す。)で示されるピペリジ ン系化合物。

【請求項2】R、が、式(II)

 $R_s - C(O) -$ (II)

(式中、R,は炭素数 $1\sim17$ のアルキル基、低級アルキ ル基及び/又は低級アルケニル基を有することもある炭 20 このような光による劣化を防止する目的で、ビス(2,2, 素数3~10のシクロアルキル基、低級アルキル基及び/ 又は水酸基を有することもある炭素数6~14のフェニル 基、或いはフェニル基が低級アルキル基及び/又は水酸 基を有することもある炭素数7~17のフェニルアルキレ ン基を表す。)で示される炭素数2~18のアシル基から 選ばれる基であることを特徴とする請求項1記載のピペ リジン系化合物。

【請求項3】式(III)

(式中、R1、R2及びR1は、前記と同じ意味を有す る。)で示されるピペリジル ヒドロキシカルボキシレ ートを、式 (IV)

 $R_{\bullet} - X$ (IV)

(式中、R,は、前記と同じ意味を有する。Xはハロゲ ン原子、-OR,、-OR,又は-NR,R,を表し、R,、R 。及びR,は水素原子又は低級アルキル基を表す。) で示 されるアシル化剤でアシル化することを特徴とする請求 項1記載のピペリジン系化合物の製造方法。

【請求項4】R,が、式(II)

 $R_s - C(O) -$ (II)

(式中、 R,は、前記と同じ意味を有する。)で示される

徴とする請求項3記載のピペリジン系化合物の製造方 法。

【請求項5】請求項1、2いずれかに記載のピペリジン 系化合物を有効成分とする有機材料用安定剤。

【請求項6】請求項1、2いずれかに記載のピペリジン 系化合物を含有せしめることを特徴とする有機材料の安 定化方法。

【請求項7】請求項1、2いずれかに記載のピペリジン 系化合物を含有させてなる安定化有機材料組成物。

【発明の詳細な説明】 10

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、新規なピペリジン 系化合物、その製法及びその有機材料用安定剤としての 用途に関する。

[0002]

【従来の技術、発明が解決しようとする課題】熱可塑性 樹脂、熱硬化性樹脂、天然又は合成ゴムなどの有機材料 は、光により劣化し、軟化、脆化、変色等の現象を伴っ てその物性が著しく低下することは良く知られている。 6,6-テトラメチル-4-ピペリジル) セバケート、トリス (2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル) 2-ヒドロキシ-1,2,3-プロパントリカルボキシレート、トリス(2,2,6.6 -テトラメチル-4-ピペリジル)2-アセチルオキシ-1,2,3-プロパントリカルボキシレート等のピペリジノー ルのカルボキシレート類が提案されている(例えば、特 開昭52-100543号公報、特開昭52-112648号公報等)。 【0003】しかしながら、上記のようなカルボキシレ

ート類は、フェノール系酸化防止剤とともに有機材料に 30 含有せしめた場合、燃焼ガス等により着色するという難 点があり、この点において満足し得るものではなかっ た。本発明者等は、耐着色性に優れたビベリジノールの カルボキシレートを見出すべく、鋭意検討を重ねた結 果、特定の2-アシルオキシ-1,2,3-トリカルボキシレー トが、耐着色性に著しく優れることを見出し、本発明を 完成した。

[0004]

40

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、式 (1)

(I)

(式中、R₁、R₂及びR₁は、それぞれ独立に水素原子 炭素数2~18のアシル基から選ばれる基であることを特 50 又は炭素数2~18のアシル基を表すが、これらの少なく

ともひとつは炭素数2~18のアシル基を表す。R,は、 炭素数2~18のアシル基を表す。)で示される耐着色性 に優れたピペリジン系化合物、その製法及びその有機材 料用安定剤としての用途を提供するものである。

[0005]

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明の式(【)で示されるピペリジン系化合物において、R₁、R₂及びR₃は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数2~18のアシル基を表すが、これらの少なくともひとつは炭素数2~18のアシル基を表す。R₃は、炭素数2~18のアシル基を表す。

【0006】 ここで、炭素数2~18のアシル基としては、例えば式(II)

 $R_s - C(O) - (II)$

(式中、 R,は炭素数1~17のアルキル基、低級アルキル基及び/又は低級アルケニル基を有することもある炭素数3~10のシクロアルキル基、低級アルキル基及び/又は水酸基を有することもある炭素数6~14のフェニル基が低級アルキル基及び/又は水酸基を有することもある炭素数7~17のフェニルアルキレン基を表す。)で示される基等が挙げられる。

【0007】炭素数1~17のアルキル基の代表例として は、例えばメチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、 n-ブチル、t-ブチル、n-ペンチル、t-ペンチル等の低級 アルキル基の他に、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、2, 4,4-トリメチルペンチル、2-エチルヘキシル、1,1,3,3-テトラメチルブチル、ノニル、デシル、ドデシル、テト ラデシル、ヘキサデシル、ヘブタデシル等が挙げられ る。また低級アルケニル基の代表例としては、例えばビ ニル、プロペニル、ブテニル、i-ブテニル等が挙げら, 30 れ、低級アルキル基及び/又は低級アルケニル基を有す ることもある炭素数3~10のシクロアルキル基の代表例 としては、例えばシクロプロピル、2,2-ジメチルシクロ プロビル、2,2,4,4-テトラメチルシクロプロビル、2,2-ジメチル-3-(2,2-ジハロビニル)シクロプロビル、2,2-ジメチル-3-i-ブテニルシクロプロピル、シクロペンチ ル、メチルシクロペンチル、シクロヘキシル、メチルシ クロヘキシル、ブチルシクロヘキシル、シクロヘプチル 等が挙げられる。

【0008】低級アルキル基及び/又は水酸基を有することもある炭素数6~14のフェニル基の代表例としては、例えばフェニルの他に前記したと同様な低級アルキル基が置換したフェニル、ヒドロキシフェニル、3,5-ジーセーブチルー4-ヒドロキシフェニル等が挙げられる。またフェニル基が低級アルキル基及び/又は水酸基を有することもある炭素数7~17のフェニルアルキレン基の代表例としては、例えば上記のようなフェニル基で置換された炭素数2~3のアルキレン等が挙げられる。

【0009】R,は、前記式(II)で示されるアシル基で

あることが好ましく、中でもR、が炭素数1~17のアル キル基、低級アルキル基や低級アルケニル基等を有する こともある炭素数3~10のシクロアルキル基、低級アル キル基や水酸基等を有することもある炭素数6~14のフ ェニル基、フェニル基や低級アルキル基や水酸基を有す ることもある炭素数7~17のフェニルアルキレン基等か ら選ばれるアシル基であることが好ましく、とりわけR ¸がメチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチ ル、t-ブチル、n-ペンチル、t-ペンチル、2.4.4-トリメ 10 チルペンチル、2-エチルヘキシル、1,1,3,3-テトラメチ ルブチル、デシル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデ シル、ヘプタデシル等の炭素数8~17のアルキル基、2、 2.4.4-テトラメチルシクロプロピル、2.2-ジメチル-3-(2,2-ジハロビニル)シクロプロピル、2,2-ジメチル-3-i -ブテニルシクロプロピル等のシクロアルキル基、フェ ニル、3-t- ブチル-4- ヒドロキシ-5- メチルフェニ ル、3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル等のフェニ ル基、(3-t- ブチル-4- ヒドロキシ-5- メチルフェニ ル)エチル、(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) エチル等のフェニルアルキレン基などから選ばれるアシー ル基であることが好ましい。

【 0 0 1 0 】本発明のピペリジン系化合物(I) は、例 えば式(III)

(式中、R₁、R₂及びR₃は、前記と同じ意味を有する。)で示されるピペリジル ヒドロキシカルボキシレートを、式(IV)

 $R_{\bullet} - X$ (IV)

(式中、R、は、前記と同じ意味を有する。Xはハロゲン原子、-OR、-OR、又は-NR。R。を表し、R、R。及びR、は水素原子又は低級アルキル基を表す。)で示されるアシル化剤でアシル化することにより製造し得る。

【0011】アシル化反応は、公知の方法、例えば「新実験化学講座14、有機化合物の合成と反応(II)」第1002~1022頁(1977年12月20日 丸善株式会社発行)に記載の方法等に準拠して実施することができる。反応は、溶媒下又は無溶媒下に実施され、溶媒を用いる場合、その溶媒としては、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ニトロベンゼン等の芳香族炭化水素、ヘキサン、ヘブタン、オクタン等の脂肪族炭化水素、ジェチルエーテル、ジブチルエーテル、デトラヒドロフラ

(4)

ン、1,4-ジオキサン等のエーテル類、クロロホルム、四塩化炭素、モノクロロベンゼン、ジクロロメタン、ジクロロエタン、ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素などが挙げられる。溶媒を使用する場合は、ピペリジルヒドロキシカルボキシレート(III)に対して、通常3~50重量倍程度、好ましくは3~15重量倍程度使用される。

【0012】アシル化剤(IV)は、ピペリジル ヒドロキシカルボキシレート(III)に対して、通常1~5当量程度、好ましくは1~2当量程度使用される。 R↓が異なる2種以上のカルボン酸類を用いる場合には、その混合物を反応させることもできるし、順次反応させることもできる。アシル化反応は、通常0~150℃程度、好ましくは10~80℃程度で実施される。アシル化剤としては、酸ハロゲン化物が好ましく使用される。この場合は、アミン類、ビリジン類、ピロリジン類、アミド類などの脱ハロゲン化水素剤の存在下で反応させることが好ましい。

【0013】ここでアミン類としては、一級アミン、二 級アミン、三級アミンいずれでも良く、例えばt-ブチル アミン、t-ペンチルアミン、t-ヘキシルアミン、t-オク チルアミン、ジ-t-ブチルアミン、ジ-t-ペンチルアミ ン、ジ-t-ヘキシルアミン、ジ-t-オクチルアミン、トリ メチルアミン、トリエチルアミン、N,N-ジメチルアニリ ン、 N,N-ジエチルアニリン等が挙げられるが、好まし くはトリエチルアミンである。またピリジン類として は、例えばピリジン、4-アミノピリジン、4-(N,N -ジメチルアミノ〉ピリジン、ピコリン等が挙げられる が、好ましくはビリジンである。ピロリジン類として は、例えば1-メチル-2-ビロリジン等が挙げられ る。またアミド類としては、例えばN,N-ジメチルホル ムアミド、 N,N-ジメチルアセトアミド等が挙げられる が、好ましくはN,N-ジメチルホルムアミドである。脱 ハロゲン化水素剤を用いる場合は、酸ハロゲン化物に対 して通常1~4当量程度、好ましくは1~2当量程度使用さ れる。。反応後、必要に応じて、中和、抽出、水洗、低 沸分留去などを実施することにより、反応マスから本発 明のピペリジン系化合物を取出すことができる。また取 出したピペリジン系化合物は、各種のクロマトグラフィ 一、再結晶、蒸留等の精製手段により、更に精製すると ともできる。

【0014】 ここで、本発明のピペリジン系化合物 (I) の原料であるピペリジル ヒドロキシカルボキシレート (III) は、例えば、特開昭52-112648号公報等 に記載の方法に準拠して、クエン酸の低級アルキルエステルに式(V)

(式中、 R。は、水素原子又は炭素数2~18のアシル基を表す。)で示されるピペリジノール類から選ばれる1種又は2種以上を反応せしめることにより製造し得る。

6

もちろんクエン酸やその酸ハライドに、公知方法に準拠してピペリジノール類(V)を反応させることにより製造することもできる。

【0015】かくして得られる本発明のピペリジン系化合物(I)は、有機材料の光劣化等に対して安定化するのに有効である。本発明により安定化することができる有機材料としては、例えば次のようなものが挙げられ、それぞれ単独のもの、あるいは二種以上の混合物を安定化することができるが、これらの有機材料に限定されるものではない。

【0016】(1) ポリエチレン、例えば高密度ポリエチレン(HDPE)、低密度ポリエチレン(LDPE)、(2) ポリプロピレン、(3) メチルベンテンポリマー、(4) EEA (エチレン・アクリル酸エチル共重合) 樹脂、(5) エチレン・酢酸ビニル共重合樹脂、(6) ポリスチレン類、20 例えばポリスチレン、ポリ(p-メチルスチレン)、ボリ(α-メチルスチレン)、(7) AS (アクリロニトリル・スチレン共重合) 樹脂、(8) ABS (アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合) 樹脂、(9) AAS (特殊アクリルゴム・アクリロニトリル・スチレン共重合) 樹脂、(10) ACS (アクリロニトリル・塩素化ポリエチレン・スチレン共重合) 樹脂、

【0017】(11) 塩素化ポリエチレン、ポリクロロブレン、塩素化ゴム、(12) ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、(13) メタクリル樹脂、(14) エチレン・ビニ30 ルアルコール共重合樹脂、(15) フッ素樹脂、(16) ポリアセタール、(17) ポリフェニレンエーテル樹脂およびポリフェニレンサルファイド樹脂、(18) ポリウレタン、(19) ポリアミド、(20) ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、

【0018】(21) ボリカーボネート、(22) ボリアクリレート、(23) ボリスルホン、ボリエーテルエーテルケトン、ボリエーテルスルホン、(24) 芳香族ボリエステル樹脂、(25) エポキシ樹脂、(26) ジアリルフタレートプリボリマー、(27) シリコーン樹脂、(28) 不飽和ポリエステル樹脂、(29) アクリル変性ベンゾグアナミン樹脂、(30) ベンゾグアナミン・メラミン樹脂、(31) ユリア樹脂

【0019】(32) ポリプタジエン、(33) 1, 2-ポリブタジエン、(34) ポリイソプレン、(35) スチレン・ブタジエン共重合体、(36) ブタジエン・アクリロニトリル共重合体、(37) エチレン・プロピレン共重合体、(38) シリコーンゴム、(39) エピクロルヒドリンゴム、(40) アクリルゴム、(41) 天然ゴム、

【0020】(42) 塩素ゴム系塗料、(43) ポリエステル 50 樹脂塗料、(44) ウレタン樹脂塗料、(45) エポキシ樹脂

塗料、(46) アクリル樹脂塗料、(47) ビニル樹脂塗料、 *(48) アミノアルキド樹脂塗料、(49) アルキド樹脂塗 料、(50) ニトロセルロース樹脂塗料、(51) 油性塗料、 【0021】上記ポリオレフィンは、特に限定はなく、 例えば、ラジカル重合によって得られたものでも良く、 周期表IVb、Vb、VIb もしくはVIII族の金属を含有する 触媒を用いる重合により製造されたものでも良い。かか る金属を含有する触媒としては、1 つ以上の配位子、例 えばπあるいはσ結合によって配位する酸化物、ハロゲ ン化合物、アルコレート、エステル、アリール等を有す 10 る金属錯体であっても良く、これらの錯体はそのままで あっても塩化マグネシウム、塩化チタン、アルミナ、酸 化ケイ素等の基材に担持されていても良い。ボリオレフ ィンとしては、例えばチーグラー・ナッタ触媒、TNZ 触 媒、メタロセン触媒、フィリップス触媒、ブルックハー ト触媒等を用いて製造されたものが好ましく使用され

【0022】本発明のピペリジン系化合物(Ⅰ)を含有 せしめて、有機材料を安定化する場合、ピペリジン系化 合物(1)は、有機材料100重量部に対して、通常、0.0 20 1~5重量部程度の範囲で使用するのが好ましい。0.01 重量部未満では安定化効果が必ずしも十分ではなく、ま た5重量部を越えて含有せしめても、それに見合うだけ の効果の向上が得られず、経済的に不利となる。

【0023】本発明のピペリジン系化合物(1)を有機 材料に含有せしめるにあたっては、必要に応じてさらに 他の添加剤、例えばフェノール系酸化防止剤、イオウ系 酸化防止剤、リン系酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定 剤、過酸化物スカベンジャー、ポリアミド安定剤、ヒド ロキシルアミン、滑剤、可塑剤、難燃剤、造核剤、金属 30 不活性化剤、帯電防止剤、顔料、充填剤、アンチブロッ キング剤、界面活性剤、加工助剤、発泡剤、乳化剤、光 沢剤、中和剤、更には9,10- ジヒドロ-9- オキサ-10-ホ スホフェナンスレン-10-オキシド等の着色改良剤や、米 国特許4,325,853 号、4,338,244 号、5,175,312 号、5, 216,053 号、5,252,643 号、4,316,611号明細書、DE-A-4,316,622号、4,316,876 号明細書、EP-A-589,839、59 1,102 号明細書等に記載のベンゾフラン類、インドリン 類等の補助安定剤などを含有させることもできる。これ らの添加剤はもちろん、ピペリジン系化合物(1)と同 40 2,2 - メチレンビス(4- メチル-6-t- ブチルフェノー 時に配合することもできるし、またピペリジン系化合物 (1)とは別の段階で配合することもできる。

【0024】ここで、フェノール系酸化防止剤として は、例えば次のようなものが挙げられる。

(1) アルキル化モノフェノールの例

2.6-ジ-t- ブチル-4- メチルフェノール、2,4,6-トリ-t - ブチルフェノール、2,6-ジ-t -ブチルフェノール、2t-ブチル-4,6- ジメチルフェノール、2,6-ジ-t- ブチル -4- エチルフェノール、2,6-ジ-t- ブチル-4-n- ブチル

ル、2.6-ジシクロペンチル-4- メチルフェノール、2-(α - λ -2,6-ジオクダデシル-4- メチルフェノール、2,4,6-トリ シクロヘキシルフェノール、2,6-ジ-t- ブチル-4- メト キシメチルフェノール、2,6-ジーノニル-4- メチルフェ ノール、2、4-ジメチル-6-(1'- メチルウンデシル-1'-イ ル)フェノール、2,4-ジメチル-6-(1'- メチルヘプタデ シル-1'-イル)フェノール、2,4-ジメチル-6-(1'-メチ ルトリデシル-1'-イル)フェノールおよびそれらの混合 物など。

【0025】(2) アルキルチオメチルフェノールの例 2.4-ジオクチルチオメチル-6-t- ブチルフェノール、2、 4-ジオクチルチオメチル-6- メチルフェノール、2,4-ジ オクチルチオメチル-6- エチルフェノール、2,6-ジドデ シルチオメチル-4- ノニルフェノールおよびそれらの混 合物など。

(3) ヒドロキノン及びアルキル化ヒドロキノンの例 2,6-ジ-t- ブチル-4- メトキシフェノール、2,5-ジ-t-ブチルヒドロキノン、2,5-ジ-t- アミルヒドロキノン、 2,6-ジフェニル-4- オクタデシルオキシフェノール、2, 6-ジ-t- ブチルヒドロキノン、2,5-ジ-t- ブチル-4- ヒ ドロキシアニソール、3.5-ジ-t- ブチル-4- ヒドロキシ フェニル ステアレート、ビス(3,5- ジ-t- ブチル-4-ヒドロキシフェニル) アジペートおよびそれらの混合 物など。

【0026】(4) トコフェロールの例 αートコフェロール、β-トコフェロール、γ-トコフ ェロール、δートコフェロールおよびそれらの混合物な

(5) ヒドロキシル化チオジフェニルエーテルの例 2,2'- チオビス(6-t- ブチルフェノール)、2,2'- チオ ピス(4- メチル-6-t-プチルフェノール)、2.2'- チオ ビス(4- オクチルフェノール)、4,4'- チオビス(3- メ チル-6-t- ブチルフェノール)、4,4'- チオピス(2- メ チル-6-t- ブチルフェノール)、4,4'- チオピス(3,6-1 ジ-t- アミルフェノール)、4,4'-(2,6-ジメチル-4- ヒ ドロキシフェニル) ジスルフィドなど。

【0027】(6) アルキリデンビスフェノールおよびそ の誘導体の例

ル)、2,2'- メチレンビス(4- エチル-6-t- ブチルフェ ノール)、2,2'- メチレンビス[4- メチル-6-(α-メチ ルシクロヘキシル)フェノール)]、2,2'- メチレンビス (4- メチル-6- シクロヘキシルフェノール)、2,2'- メ チレンビス(4- メチル-6- ノニルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4,6- ジ-t- ブチルフェノール)、2,2'-エチリデンビス(4,6- ジ-t- ブチルフェノール)、2,2' - エチリデンビス(4- イソブチル-6-t- ブチルフェノー ル)、2,2'- メチレンビス[6-(α-メチルベンジル)-4-フェノール、2,6-ジ-t- ブチル-4- イソブチルフェノー 50 ノニルフェノール] 、2,2'- メチレンビス[6-(α, α-

ジメチルベンジル)-4-ノニルフェノール]、4,4'- メチ レンビス(6-t- ブチル-2- メチルフェノール)、4,4'-. メチレンビス(2,6- ジ-t- ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス(3- メチル-6-t- ブチルフェノール)、 1,1-ビス(4- ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン、1, 1-ビス(5-t- ブチル-4- ヒドロキシ-2- メチルフェニ ル) ブタン、2,6-ビス(3-t- ブチル-5- メチル-2- ヒド ロキシベンジル)-4-メチルフェノール、1,1,3-トリス(5 -t- ブチル-4- ヒドロキシ-2- メチルフェニル) ブタ ン、1,1-ビス(5-t- ブチル-4- ヒドロキシ-2- メチルフ 10 ェニル)-3-n-ドデシルメルカプトブタン、エチレングリ コール ビス[3,3- ビス-3'-t-ブチル-4'-ヒドロキシフ ェニル) ブチレート]、ビス(3-t- ブチル-4- ヒドロキ シ-5- メチルフェニル)ジシクロペンタジエン、ビス[2 -(3'-t- ブチル-2'-ヒドロキシ-5'-メチルベンジル)-6t-ブチル-4- メチルフェニル] テレフタレート、1,1-ビ ス(3,5- ジメチル-2- ヒドロキシフェニル) ブタン、2, 2-ビス(3,5- ジ-t- ブチル-4- ヒドロキシフェニル) プ ロパン、2,2-ビス(5-t- ブチル-4- ヒドロキシ-2- メチ ルフェニル)-4-n-ドデシルメルカプトブタン、1,1,5,5- 20 シベンジルホスホネート、ジオクタデシル-3,5- ジ-t-テトラ(5-t- ブチル-4- ヒドロキシ-2- メチルフェニ ル)ペンタンおよびそれらの混合物など。

【0028】(7) O-、N-およびS-ベンジル誘導体

3,5,3',5'-テトラ-t- ブチル-4,4'-ジヒドロキシジベン ジルエーテル、オクタデシル-4- ヒドロキシ-3,5- ジメ チルベンジルメルカプトアセテート、トリス(3,5- ジ-t - ブチル-4- ヒドロキシベンジル) アミン、ビス(4-t-ブチル-3- ヒドロキシ-2.6- ジメチルベンジル) ジチオ テレフタレート、ビス(3,5- ジ-t- ブチル-4- ヒドロキ・30 など。 シベンジル) スルフィド、イソオクチル-3,5- ジ-t- ブ チル-4-ヒドロキシベンジルメルカプトアセテートおよ びそれらの混合物など。

(8) ヒドロキシベンジル化マロネート誘導体の例 ジオクタデシル-2,2- ビス(3,5- ジ-t- ブチル-2- ヒド ロキシベンジル) マロネート、ジオクタデシル-2-(3-t-ブチル-4- ヒドロキシ-5- メチルベンジル) マロネー ト、ジドデシルメルカプトエチル-2,2- ビス(3,5- ジ-t - ブチル-4- ヒドロキシベンジル) マロネート、ビス[4 -(1,1,3,3-テトラメチルブチル) フェニル]-2,2-ビス (3,5- ジ-t- ブチル-4- ヒドロキシベンジル) マロネー トおよびそれらの混合物など。

(9) 芳香族ヒドロキシベンジル誘導体の例

1,3,5-トリメチル-2,4,6- トリス(3,5- ジ-t- ブチル-4 - ヒドロキシベンジル) ベンゼン、1,4-ビス(3,5- ジ-t _ ブチル-4- ヒドロキシベンジル)-2,3,5,6-テトラメチ ルベンゼン、2,4,6-トリス(3,5-t- ブチル-4- ヒドロキ シベンジル)フェノールおよびそれらの混合物など。

【0029】(10) トリアジン誘導体の例

-t- ブチルアニリノ)-1,3,5-トリアジン、2-n-オクチル チオ-4.6- ビス(4- ヒドロキシ-3.5- ジ-t- ブチルアニ リノ)-1,3,5-トリアジン、2-n-オクチルチオ-4,6- ビス (4- ヒドロキシ-3,5- ジ-t- ブチルフェノキシ)-1,3,5-トリアジン、2.4.6-トリス (3,5-ジ-t-ブチル-4- フェ ノキシ)-1,3,5-トリアジン、トリス(4-t- ブチル-3- ヒ ドロキシ-2,6- ジメチルベンジル) イソシアヌレート、 トリス(3,5- ジ-t- ブチル-4- ヒドロキシベンジル) イ ソシアヌレート、2,4,6-トリス(3,5- ジ-t- ブチル-4-ヒドロキシフェニルエチル)-1,3,5-トリアジン、2,4,6-トリス(3.5- ジ-t- ブチル-4- ヒドロキシフェニルプロ ピル)-1,3,5-トリアジン、トリス(3,5- ジシクロヘキシ ル-4- ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート、トリス [2-(3',5'-ジ-t- ブチル-4'-ヒドロキシシンナモイルオ キシ) エチル] イソシアヌレートおよびそれらの混合物 など。

【0030】(11) ベンジルホスホネート誘導体の例 ジメチル-3,5- ジ-t- ブチル-4- ヒドロキシベンジルホ スホネート、ジエチル-3,5- ジ-t- ブチル-4- ヒドロキ ブチル-4- ヒドロキシベンジルホスホネート、ジオクタ デシル-5-t- ブチル-4- ヒドロキシ-3- メチルベンジル ホスホネート、3,5-ジ-t- ブチル-4- ヒドロキシベンジ ルホスホン酸モノエステルのカルシウム塩およびそれら の混合物など。

(12) アシルアミノフェノール誘導体の例 4-ヒドロキシラウリル酸アニリド、4-ヒドロキシステア リン酸アニリド、オクチル-N-(3,5-ジ-t- ブチル-4- ヒ ドロキシフェニル)カルバネートおよびそれらの混合物

(13) $\beta_{-}(3,5-\tilde{y}-t-\tilde{y}+\tilde{y}-4-\tilde{y}-4-\tilde{y}-4)$ プロピオン酸と以下の一価または多価アルコールとのエ ステルの例

メタノール、エタノール、オクタノール、オクタデカノ ール、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,9-ノナン ジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコ ール、チオエチレングリコール、スピログリコール、ト リエチレングリコール、ペンタエリスリトール、トリス (ヒドロキシエチル) イソシアヌレート、N,N'- ビス (ヒドロキシエチル) オキサミド、3-チアウンデカノー ル、3-チアペンタデカノール、トリメチルヘキサンジオ ール、トリメチロールプロパン、4-ヒドロキシメチル-1 - ホスファー2.6,7-トリオキサビシクロ[2,2,2] オクタ ンおよびそれらの混合物など。

【0031】(14) β-(5-t-ブチル-4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロピオン酸と以下の一価または多価 アルコールとのエステルの例

メタノール、エタノール、オクタノール、オクタデカノ 2,4-ビス(n- オクチルチオ)-6-(4- ヒドロキシ-3,5- ジ 50 ール、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,

40

4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,9-ノナン ジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコ ール、チオエチレングリコール、スピログリコール、ト リエチレングリコール、ペンタエリスリトール、トリス (ヒドロキシエチル) イソシアヌレート、N.N'- ピス (ヒドロキシエチル) オキサミド、3-チアウンデカノー ル、3-チアペンタデカノール、トリメチルヘキサンジオ ール、トリメチロールプロパン、4-ヒドロキシメチル-1 - ホスファー2,6,7-トリオキサビシクロ[2,2,2] オクタ ンおよびそれらの混合物など。

(15) β-(3,5-ジシクロヘキシル-4- ヒドロキシフェニ ル)プロピオン酸と以下の一価または多価アルコールと のエステルの例

メタノール、エタノール、オクタノール、オクタデカノ ール、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,9-ノナン ジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコ ール、チオエチレングリコール、スピログリコール、ト リエチレングリコール、ペンタエリスリトール、トリス (ヒドロキシエチル) イソシアヌレート、N,N'- ビス (ヒドロキシエチル) オキサミド、3-チアウンデカノー ル、3~チアベンタデカノール、トリメチルヘキサンジオ ール、トリメチロールプロパン、4-ヒドロキシメチル-1 - ホスファー2,6,7-トリオキサビシクロ[2,2,2] オクタ ンおよびそれらの混合物など。

【0032】(16) 3,5-ジ-t- ブチル-4- ヒドロキシフ ェニル酢酸と以下の一価または多価アルコールとのエス テルの例

メタノール、エタノール、オクタノール、オクタデカノ ール、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,9-ノナン ジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコ ール、チオエチレングリコール、スピログリコール、ト リエチレングリコール、ペンタエリスリトール、トリス (ヒドロキシエチル) イソシアヌレート、N,N'- ビス (ヒドロキシエチル) オキサミド、3-チアウンデカノー ル、3-チアペンタデカノール、トリメチルヘキサンジオ ール、トリメチロールプロパン、4-ヒドロキシメチル-1 - ホスファー2,6,7-トリオキサビシクロ[2,2,2] オクタ ンおよびそれらの混合物など。

(17) β -(3,5- \dot{y} -t- \dot{y} + ν -4- \dot{y} + ν -4- \dot{y} -10 \dot{y} -11 (17) プロビオン酸のアミドの例

N,N'- ピス[3-(3',5'-ジ-t- ブチル-4'-ヒドロキシフェ ニル) プロピオニル] ヒドラジン、N,N'- ビス[3-(3', 5'-ジ-t- ブチル-4'-ヒドロキシフェニル) プロピオニ ル] ヘキサメチレンジアミン、N,N'- ビス[3-(3',5'-ジ -t- ブチル-4'-ヒドロキシフェニル) プロピオニル]ト リメチレンジアミンおよびそれらの混合物など。

【0033】またイオウ系酸化防止剤としては、例えば

ジプロピオネート、トリデシル 3,3'- チオジプロピオ ネート、ジミリスチル 3,3'- チオジプロピオネート、 ジステアリル・3,3'-チオジプロピオネート、ラウリル ステアリル 3,3'- チオジプロピオネート、ネオベン タンテトライルテトラキス (3- ラウリルチオプロビオ ネート)など。またリン系酸化防止剤としては、例えば 次のようなものが挙げられる。トリフェニルホスファイ ト、トリス (ノニルフェニル) ホスファイト、トリス (2,4- ジ-t- ブチルフェニル) ホスファイト、トリラウ リルホスファイト、トリオクタデシルホスファイト、ジ ステアリル ペンタエリスリトール ジホスファイト ジイソデシル ペンタエリスリトール ジホスファイ ト、ビス(2,4- ジ-t- ブチルフェニル) ベンタエリスリ トール ジホスファイト、ビス(2,4- ジ-t-ブチル-6-メチルフェニル) ペンタエリスリトール・ジホスファイ ト、ビス(2,6- ジ-t- ブチル-4- メチルフェニル) ペン タエリスリトール ジホスファイト、ビス(2.4.6- トリ -t- ブチルフェニル) ペンタエリスリトール ジホスフ ァイト、トリステアリルソルビトールトリホスファイ ト、テトラキス(2,4- ジ-t- ブチルフェニル)-4,4'- ジ フェニレンジホスホナイト、2,2'- メチレンビス(4,6-ジ-t- ブチルフェニル) 2-エチルヘキシル ホスファ イト、2,2'- エチリデンビス(4,6- ジ-t- ブチルフェニ ル) フルオロ ホスファイト、ビス(2,4- ジ-t-ブチ ル-6- メチルフェニル) エチル ホスファイト、ビス (2,4- ジ-t- ブチル-6- メチルフェニル) メチル ホ スファイト、2-(2,4,6- トリ-t- ブチルフェニル)-5-エ チル-5- プチル-1,3,2- オキサホスホリナン、2,2',2'' - ニトリロ [トリエチルートリス(3,3',5,5'- デドラ-t 30 - ブチル-1,1'-ピフェニル-2,2'-ジイル) ホスファイ トおよびそれらの混合物など。

【0034】また紫外線吸収剤としては、例えば次のよ うなものが挙げられる。

(1) サリシレート誘導体の例

フェニル サリシレート、4-t-ブチルフェニル サリシ レート、2,4-ジ-t- ブチルフェニル 3', 5'- ジ-t- ブ チル-4'-ヒドロキシベンゾエート、4-t-オクチルフェニ ル サリシレート、ビス(4-t- ブチルベンゾイル)レゾ ルシノール、ベンゾイルレゾルシノール、ヘシサデシル 3',5'-ジ-t- ブチル-4'-ヒドロキシベンゾエート、

オクタデシル 3',5'-ジ-t- ブチル-4'-ヒドロキシベン ゾエート、2-メチル-4.6- ジ-t- ブチルフェニル 3'. 5'-ジ-t- ブチル-4'-ヒドロキシベンゾエートおよびそ れらの混合物など。

(2) 2-ヒドロキシベンゾフェノン誘導体の例

2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メ トキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4- オクトキシベ ンゾフェノン、2,2'- ジヒドロキシ-4- メトキシベンゾ フェノン、ピス(5- ベンゾイル-4- ヒドロキシ-2- メト 次のようなものが挙げられる。ジラウリル 3,3'- チオ 50 キシフェニル) メタン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベ ンゾフェノンおよびそれらの混合物など。

【0035】(3) Z-(2'- ヒドロキシフェニル) ベンゾ トリアゾールの例

13

2-(2- ヒドロキシ-5- メチルフェニル) ベンゾトリアゾ ール、2-(3',5'- ジ-t- ブチル-2'-ヒドロキシフェニ ル) ベンゾトリアゾール、2-(5'-t-ブチル-2'-ヒドロキ シフェニル) ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-t-オクチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2-(3-t-ブチル-2- ヒドロキシ-5- メチルフェニル)-5-クロロ ベンゾトリアゾール、2-(3'-s-ブチル-2'-ヒドロキシ-5'-t-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-L ドロキシ-4'-オクチルオキシフェニル) ベンゾトリアゾ ール、2-(3',5'- ジ-t- アミル-2'-ヒドロキシフェニ ル) ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3',5'- ビ ス(α, α-ジメチルベンジル)フェニル]-2H-ベンゾ トリアゾール、2-[(3'-t- ブチル-2'-ヒドロキシフェニ ル)-5'-(2-オクチルオキシカルボニルエチル)フェニ ル]-5-クロロベンゾトリアゾール、2-[3'-t-ブチル-5'-[2-(2-エチルヘキシルオキシ) カルボニルエチル]-2'-ヒドロキシフェニル]-5-クロロベンゾトリアゾール、2- 20 [3'-t-ブチル-2'-ヒドロキシ-5'-(2- メトキシカルボニ ルエチル)フェニル]-5-クロロベンゾトリアゾール、2-[3'-t-ブチル-2'-ヒドロキシ-5'-(2- メトキシカルボニ ルエチル)フェニル]ベンゾトリアゾール、2-[3'-t-ブ チル-2'-ヒドロキシ-5-(2-オクチルオキシカルボニルエ チル) フェニル] ベンゾトリアゾール、2-[3'-t-ブチル -2'-ヒドロキシ-5'-[2-(2-エチルヘキシルオキシ)カル ポニルエチル] フェニル] ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3-(3,4,5,6-テトラヒドロフタルイミドメチ ル)-5-メチルフェニル] ベンゾトリアゾール、2-(3,5-ジ-t- ブチル-2- ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾ トリアゾール、2-(3'-ドデシル-2'-ヒドロキシ-5'-メチ ルフェニル) ベンゾトリアゾールおよび2-[3'-t-ブチル -2'-ヒドロキシ-5'-(2- イソオクチルオキシカルボニル エチル)フェニル]ベンゾトリアゾールの混合物、2,2' - メチレンビス[6-(2H- ベンゾトリアゾール-2- イル)-4-(1,1,3,3- テトラメチルブチル)フェノール、2,2'-メチレンビス[4-t- ブチル-6-(2H- ベンゾトリアゾール -2- イル)フェノール]、ポリ(3~11) (エチレングリ コール) と2-[3'-t-ブチル-2'-ヒドロキシ-5'-(2- メト キシカルボニルエチル)フェニル]ベンゾトリアゾール との縮合物、ポリ(3~11) (エチレングリコール)とメ チル 3-[3-(2H- ベンゾトリアゾール-2- イル)-5-t-ブ チル-4 ヒドロキシフェニル] プロピオネートとの縮合 物、2-エチルヘキシル 3-[3-t- ブチル-5-(5-クロロ-2 H-ベンゾトリアゾール-2- イル)-4-ヒドロキシフェニ ル プロピオネート、オクチル 3-[3-t- ブチル-5-(5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2- イル)-4-ヒドロキシ フェニル]プロピオネート、メチル 3-[3-t-ブチル-5

キシフェニル] プロビオネート、3-[3-t- ブチル-5-(5- クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2- イル)-4-ヒドロキシフェニル] プロピオン酸およびそれらの混合物など。 [0036] 光安定剤としては、例えば次のようなものが挙げられる。

(1) ヒンダードアミン系光安定剤の例

ビス(1,2,2,6,6- ペンタメチル-4- ピペリジル) セバ ケート、ビス(N- オクトキシ-2,2,6,6- テトラメチル-4 - ビベリジル) セバケート、ビス(N- ベンジルオキシ -2,2,6,6- テトラメチル-4- ピペリジル) セバケー ト、ビス(N- シクロヘキシルオキシ-2,2,6,6- テトラメ チル-4- ピペリジル) セバケート、ピス(1,2,2,6,6-) ベンタメチル-4- ピペリジル) 2-(3,5-ジ-t- ブチル-4 - ヒドロキシベンジル)-2-ブチルマロネート、ビス(1-アクロイル-2,2,6,6- テトラメチル-4- ピペリジル) 2,2-ビス(3,5- ジ-t- ブチル-4- ヒドロキシベンジル)-2-ブチルマロネート、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4 - ピペリジル デカンジオエート、4-[3-(3,5-ジ-t- ブ チル-4- ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシ1-1-[2-(3-(3,5- ジ-t- ブチル-4- ヒドロキシフェニル) プ ロビオニルオキシ) エチル]-2,2,6,6-テトラメチルピベ リジン、テトラキス(2,2,6,6- テトラメチル-4- ピベリ ジル) 1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート、テト ラキス(1,2,2,6,6- ペンタメチル-4- ピペリジル) 1, 2.3.4-ブタンテトラカルボキシレート、1,2,3,4-ブタン テトラカルボン酸と1.2.2.6.6-ペンタメチル-4- ピペリ ジノールおよび1-トリデカノールとの混合エステル化

【0037】1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸と1,2,2, 30 6,6-ペンタメチル-4- ピペリジノールおよび3、9-ビス (2- ヒドロキシ-1,1- ジメチルエチル)-2,4,8,10- テト ラオキサスピロ[5・5]ウンデカンとの混合エステル化 物、ジメチル サクシネートと1-(2- ヒドロキシエチ ル)-4-ヒドロキシ-2,2,6,6- テトラメチルピペリジンと の重縮合物、ポリ[(6-(1,1,3,3- テトラメチルブチル) イミノ-1,3,5- トリアジン-2,4- ジイル((1,2,2,6,6-テ トラメチル-4- ピベリジル) イミノ) ヘキサメチレン ((2,2,6,6-テトラメチル-4- ピペリジル) イミノ)]. N,N',4,7- テトラキス[4,6- ビス(N- ブチル-N-(1,2,2, 6,6-ペンタメチル-4- ピペリジル) アミノ)-1,3,5-トリ アジン-2- イル]-4,7-ジアザデカン-1,10-ジアミン、 N,N',4- トリス[4,6- ビス(N- ブチル-N-(1,2,2,6,6-ペ ンタメチル-4- ピペリジル) アミノ)-1,3,5-トリアジン -2- イル]-4,7-ジアザデカン-1,10-ジアミンおよびそれ らの混合物など。

 $\mu_{\text{H-}}$ $\mu_$

ンナメート、ブチル α ーシアノー β ーメチルーpーメト キシシンナメート、メチル α-カルボメトキシ-ρ-メトキシシンナメートおよびN-(β-カルボメトキシー β-シアノビニル)-2-メチルインドリンおよびそれらの 混合物など。

(3) ニッケル系光安定剤の例

2,2'- チオビス-[4-(1,1,3,3- テトラメチルブチル) フ ェノール〕のニッケル錯体、ニッケルジブチルジチオカ ルバメート、モノアルキルエステルのニッケル塩、ケト キシムのニッケル錯体およびそれらの混合物など。

【0039】(4) オキサミド系光安定剤の例 4,4'- ジオクチルオキシオキサニリド、2,2'- ジエトキ シオキサニリド、2,2'- ジオクチルオキシ-5,5'-ジ-t-ブチルアニリド、2,2'- ジドデシルオキシ-5,5'-ジ-t-プチルアニリド、2-エトキシ-2'-エチルオキサニリド、 N,N'- ビス(3-ジメチルアミノプロビル)オキサミド、2 -エトキシ-5-t- ブチル-2'-エトキシアニリド、2-エト キシ-5,4'-ジ-t- ブチル-2'-エチルオキサニリドおよび それらの混合物など。

(5) 2-(2- ヒドロキシフェニル)-1,3,5-トリアジン系光 20 安定剤の例

2,4,6-トリス(2- ヒドロキシ-4- オクチルオキシフェニ ル)-1,3,5-トリアジン、2-(2- ヒドロキシ-4- オクチル オキシフェニル)-4,6-ビス(2,4-. ジメチルフェニル)-1, 3,5-トリアジン、2-(2,4- ジヒドロキシフェニル)-4,6-ビス(2,4- ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジン、2,4-ビス(2- ヒドロキシ-4- プロピルオキシフェニル)-6-(2,4- ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジン、2-(2- ヒ ドロキシ-4- オクチルオキシフェニル)-4,6-ビス(4- メ チルフェニル)-1,3,5-トリアジン、2-(2- ヒドロキシ-4 30 のが挙げられる。 ナトリウム 2,2'- メチレンビス - ドデシルオキシフェニル)-4,6-ビス(2,4- ジメチルフ ェニル)-1,3,5-トリアジン、2-[2- ヒドロキシ-4-(2-ヒ ドロキシ-3- ブチルオキシプロポキシ)フェニル]-4,6-ビス(2,4- ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジン、2-[2 - ヒドロキシ-4-(2-ヒドロキシ-3- オクチルオキシプロ ポキシ)フェニル]-4,6-ビス(2,4- ジメチルフェニル)-1.3,5-トリアジンおよびそれらの混合物など。

【0040】また金属不活性化剤としては、例えば次の ようなものが挙げられる。N,N'- ジフェニルオキサミ. ド、N-サリチラル-N'-サリチロイルヒドラジン、N,N'-ビス (サリチロイル) ヒドラジン、N,N'- ビス(3,5- ジ -t- ブチル-4- ヒドロキシフェニルプロピオニル) ヒド ラジン、3-サリチロイルアミノ-1,2,4-トリアゾール、 ビス (ベンジリデン) オキサリルジヒドラジド、オキサ ニリド、イソフタロイルジヒドラジド、セバコイルビス フェニルヒドラジド、N,N'- ビス (サリチロイル) オキ サリルジヒドラジド、N,N'- ビス (サリチロイル) チオ プロピオニルジヒドラジドおよびそれらの混合物など。 【0041】また過酸化物スカベンジャーとしては、例

ンゾイミダゾール、2-メルカプトベンゾイミダゾールの 亜鉛塩、ジブチルジチオカルバミン酸の亜鉛塩、ジオク タデシルジスルフィド、ペンタエリスリトール テトラ キス (β-ドデシルメルカプト) プロピオネートおよび それらの混合物等が挙げられる。ポリアミド安定剤とし ては、例えばヨウ化物またはリン化合物の銅または2価 のマンガン塩およびそれらの混合物等が挙げられる。ま たヒドロキシアミンとしては、例えばN,N-ジベンジルヒ ドロキシアミン、N,N-ジエチルヒドロキシアミン、N,N-10 ジオクチルヒドロキシアミン、N,N-ジラウリルヒドロキ シアミン、N,N-ジテトラデシルヒドロキシアミン、N,N-ジヘキサデシルヒドロキシアミン、N,N-ジオクタデシル ヒドロキシアミン、N-ヘキサデシル-N- オクタデシルヒ ドロキシアミン、N-ヘプタデシル-N-オクタデシルヒド ロキシアミンおよびそれらの混合物等が挙げられる。ま た中和剤としては、例えばステアリン酸カルシウム、ス テアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム、ハイドロ タルサイト(塩基性マグネシウム・アルミニウム・ヒド ロキシ・カーボネート・ハイドレード)、メラミン、ア ミン、ポリアミド、ポリウレタンおよびそれらの混合物 等が挙げられる。滑剤としては、例えばパラフィン、ワ ックス等の脂肪族炭化水素、炭素数8~22の髙級脂肪族 酸、炭素数8~22の高級脂肪族酸金属(A.I., Ca、M g、Zn)塩、炭素数8~22の脂肪族アルコール、ボリ グリコール、炭素数4~22の高級脂肪酸と炭素数4~18 の脂肪族1価アルコールとのエステル、炭素数8~22の 高級脂肪族アマイド、シリコーン油、ロジン誘導体など が挙げられる。

【0042】また造核剤としては、例えば次のようなも (4,6- ジ-t- ブチルフェニル) ホスフェート、[リン酸 -2,2'-メチレンビス(4,6- ジ-t- ブチルフェニル)] ジヒドロオキシアルミニウム、ビス[リン酸-2,2'-メチ レンビス(4,6- ジ-t- ブチルフェニル)] ヒドロオキ シアルミニウム、トリス [リン酸-2,2'-メチレンビス (4,6- ジ-t- ブチルフェニル)] アルミニウム ナト リウム ビス(4-t- ブチルフェニル) ホスフェート、安 息香酸ナトリウムなどの安息香酸金属塩、p-t-ブチル 安息香酸アルミニウム、1,3:2,4-ビス(O- ベンジリデ 40 ン) ソルビトール、1,3:2,4-ビス(O- メチルベンジリデ ン) ソルビトール、1,3:2,4-ビス(0-エチルベンジリデ ン) ソルビトール、1,3-0-3,4-ジメチルベンジリデン-2,4-0- ベンジリデンソルビトール、1,3-0-ベンジリデ $\lambda_{-2,4-0-3,4-}$ ジメチルベンジリデンソルビトール、1、 3:2,4-ビス(0-3,4- ジメチルベンジリデン) ソルビトー ル、1,3-0-p-クロロベンジリデン-2,4-0-3,4- ジメチル ベンジリデンソルビトール、1,3-0-3,4-ジメチルベンジ リデン-2,4-O-p- クロロベンジリデンソルビトール、1, 3:2,4-ビス(O-p- クロロベンジリデン) ソルビトールお えばβ-チオジプロピオン酸のエステル、メルカプトベ 50 よびそれらの混合物など。また充填剤としては、例えば

炭酸カルシウム、珪酸塩、ガラス繊維、アスベスト、タ ルク、カオリン、マイカ、硫酸バリウム、カーボンブラ ック、カーボンファイバー、ゼオライトおよびそれらの 混合物等が挙げられる。

[0043] これらの添加剤のうち好ましく用いられる ものは、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、 紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系光安定剤、過酸化物 スカベンジャーおよび中和剤である。特に好ましいフェ ノール系酸化防止剤としては、以下の化合物が挙げら れ、これらは2種以使用し得る。2,6-ジ-t- ブチル-4-メチルフェノール、2,4,6-トリ-t- ブチルフェノール、 2,4-ジオクチルチオメチル-6- メチルフェノール、2,2 - チオビス(6-t- ブチルフェノール)、4,4'- チオビス (3- メチル-6-t- ブチルフェノール)、2,2'- メチレン ビス(4 メチル-6-t- ブチルフェノール)、2,2'- メチ レンビス(4- エチル-6-t- ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス[4- メチル-6-(α-メチルシクロヘキシ ル) フェノール)]、2,2'- メチレンビス(4- メチル-6 - シクロヘキシルフェノール)、2,2'- メチレンビス (4,6- ジ-t- ブチルフェノール)、2,2'- エチリデンビ 20 2'- メチレンビス(4,6- ジ-t- ブチルフェニル) 2-エ ス(4,6- ジ-t- ブチルフェノール)、4,4'- メチレンビ ス(6-t-ブチル-2- メチルフェノール)、4,4'- メチレ ンビス(2,6- ジ-t- ブチルフェノール)、4,4'- ブチリ デンビス(3- メチル-6-t- ブチルフェノール)、1,1-ビ ス(4- ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン、1,1-ビス (5-t- ブチル-4- ヒドロキシ-2- メチルフェニル) ブタ ン、1,1,3-トリス(5-t- ブチル-4- ヒドロキシ-2-メチ ルフェニル) ブタン、エチレングリコール ビス[3.3-ビス-3'-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル) ブチレー F],

【0044】2,4,6-トリス(3,5- ジ-t- ブチル-4- フェ ノキシ)-1,3,5-トリアジン、トリス(4-t- ブチル-3- ヒ ドロキシ-2,6- ジメチルベンジル) イソシアヌレート、 トリス(3,5- ジ- t-ブチル-4- ヒドロキシベンジル) イ ソシアヌレート、トリス[2-(3',5'-ジ-t- ブチル-4'-ヒ ドロキシシンナモイルオキシ) エチル] イソシアヌレー ト、ジエチル-3,5- ジ-t- ブチル-4- ヒドロキシベンジ ルホスホネート、ジ-n-オクタデシル-3,5- ジ-t- ブチ ル-4- ヒドロキシベンジルホスホネート、3,5-ジ-t- ブ チル-4- ヒドロキシベンジルホスホン酸モノエステルの 40 カルシウム塩、n-オクタデシル 3-(3,5- ジ-t- ブチル 4- ヒドロキシフェニル) プロピオネート、ネオペンタ ンテトライルテトラキス(3,5- ジ-t- ブチル-4- ヒドロ キシシンナメート)、チオジエチレンビス(3,5- ジ-t-ブチル-4- ヒドロキシシンナメート)、1,3,5-トリメチ ル-2,4,6- トリス(3,5- ジ-t- ブチル-4- ヒドロキシベ ンジル) ベンゼン、3,6-ジオキサオクタメチレンビス (3,5- ジ-t- ブチル-4- ヒドロキシシンナメート)、へ キサメチレンビス(3,5- ジ-t- ブチル-4- ヒドロキシシ

ル-4- ヒドロキシ-3- メチルシンナメート)、3,9-ビス [2-(3-(3-t- ブチル-4- ヒドロキシ-5- メチルフェニ ル) プロピオニルオキシ)-1,1-ジメチルエチル]-2,4,8, 10- テトラオキサスピロ[5·5]ウンデカン、N,N'- ビス [3-(3',5'-ジ-t- ブチル-4'-ヒドロキシフェニル) プロ ビオニル] ヒドラジン、N,N'- ビス[3-(3',5'-ジ-t- ブ チル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオニル]ヘキサメ チレンジアミンなど。

【0045】また特に好ましいリン系酸化防止剤として は、以下のものが挙げられ、これらは2種以上使用し得 る。トリス (ノニルフェニル) ホスファイト、トリス (2,4- ジ-t- ブチルフェニル) ホスファイト、ジステア リル ペンタエリスリトール ジホスファイト、ビス (2,4- ジ-t- ブチルフェニル) ペンタエリスリトール ジホスファイト、ビス(2,4- ジ-t- ブチル-6- メチルフ ェニル) ペンタエリスリトール ジホスファイト、ビス (2,6- ジ-t- ブチル-4- メチルフェニル) ペンタエリス リトール ジホスファイト、テトラキス(2,4- ジ-t- ブ チルフェニル)-4,4'- ジフェニレンジホスホナイト、2, チルヘキシル ホスファイト、2,2'- エチリデンビス (4,6- ジ-t- ブチルフェニル) フルオロ ホスファイ ト、ビス(2,4- ジ-t- ブチル-6- メチルフェニル) エ チルホスファイト、2-(2,4,6- トリ-t- ブチルフェニ ル)-5-エチル-5- ブチル-1,3,2- オキサホスホリナン、 2,2',2''- ニトリロ[トリエチルートリス(3,3',5,5'-テトラ-t- ブチル-1,1'-ビフェニル-2,2'-ジイル) ホ スファイトなど。

【0046】また特に好ましい紫外線吸収剤としては、 30 以下のものが挙げられ、これらは2種以上使用し得る。 フェニル サリシレート、4-t-ブチルフェニル サリシ レート、2,4-ジ-t- ブチルフェニル 3',5'-ジ-t- ブチ ル-4'-ヒドロキシベンゾエート、4-t-オクチルフェニル サリシレート、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4. オクトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、ビス(5- ベンゾイル-4- ヒド ロキシ-2- メトキシフェニル) メタン、2,2',4,4'-テト ラヒドロキシベンゾフェノン、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メ チルフェニル) ベンゾトリアゾール、2-(3',5'- ジ-t-ブチル-2'-ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール. 2-(5'-t-ブチル-2'-ヒドロキシフェニル) ベンゾトリア ゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-t-オクチルフェニル) ベ ンゾトリアゾール、2-(3'-t-ブチル-2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3's-ブチル-2'-ヒドロキシ-5'-t-ブチルフェニル) ベン ゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-4'-オクチルオキシ フェニル) ベンゾトリアゾール、2-(3',5'- ジ-t- アミ ル-2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-ンナメート)、トリエチレングリコール ビス(5-t- チ 50 [2'-ヒドロキシ-3',5'- ビス(α , α - ジメチルベンジ ル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾールなど。

【0047】また特に好ましい光安定剤としては、以下のものが挙げられ、これらは2種以上使用し得る。ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル) セバケート、ビス(N-オクトキシ-2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル) セバケート、ビス(N-ベンジルオキシ-2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル) セバケート、ビス(N-シクロヘキシルオキシ-2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル) セバケート、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル) 2-(3,5-ジーtープチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-ブチルマロネート、ビス(1-アクロイル-2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル) 2,2-ビス(3,5-ジーtーブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-ブチルマロネート、テトラキス(1,2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル) 1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート

19

【0048】テトラキス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4ピペリジル) 1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸と1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジノールおよび1-トリデカノールと 20の混合エステル化物、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸と1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジノールおよび3,9-ビス(2-ヒドロキシ-1,1-ジメチルエチル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5・5]ウンデカンとの混合エステル化物、ジメチル サクシネートと1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジンとの重縮合物など。

【0049】ピペリジン系化合物(1)、あるいは必要 に応じて使用されるその他の添加剤を有機材料に配合す るにあたっては、均質な混合物を得るための公知のあら ゆる方法および装置を用いることができる。例えば有機 材料が固体ポリマーである場合は、ピベリジン系化合物 (1) あるいはさらにその他の添加剤を、その固体ポリ マーに直接ドライブレンドすることもできるし、またピ ベリジン系化合物(1)あるいはさらにその他の添加剤 をマスターバッチの形で、固体ポリマーに配合すること もできる。有機材料が液状ポリマーである場合はその 他、重合途中あるいは重合直後のポリマー溶液に、ピベ リジン系化合物(I)あるいはさらにその他の添加剤の 溶液または分散液の形で配合することもできる。一方、 有機材料が油などの液体である場合は、ピペリジン系化 合物(1)あるいはさらにその他の添加剤を直接添加し て溶解させることもできるし、またピペリジン系化合物 (1) あるいはさらにその他の添加剤を液状媒体に溶解 または懸濁させた状態で添加することもできる。

[0050]

【発明の効果】本発明のピペリジン系化合物(1)は、耐着色性に優れ、ボリオレフィンなどの熱可塑性樹脂をはじめとする各種有機材料の光安定剤等として優れた性能を示し、この化合物を含有せしめた有機材料は、光劣

化等に対して安定であり、高品質の製品となる。

[0051]

【実施例】以下に実施例を示して、本発明をさらに詳細 に説明するが、本発明はこれらによって限定されるもの ではない。

【0052】実施例1

トリス(1-アセチル-2,2,6,6-テトラメチルー 4 - ピベリシル) 2 - アセチルオキシ-1,2,3-プロバントリカルボキシレートの製造例

攪拌下トリス(2,2,6,6-テトラメチルー4ーピペリジル) 2ーヒドロキシ-1,2,3-プロバントリカルボキシレート 18.5q、無水酢酸130qとノルマルへプタン 100m の混合物を $120\sim130$ 度に加熱し、反応で副生する酢酸をノルマルへプタンと共沸留去し、さらに低沸分を留去した。これにトルエン100qと 10%炭酸ナトリウム水 100qを加えて攪拌、静置、分液することにより有機相を得、次いで瀘液から低沸分を留去し、淡黄色の液体23.3qを得た。 FD-MS M+=777

【0053】比較例1

トリス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリシル)2~ アセチルオキシ-1,2,3-プロパントリカルボキシレート の製造例

攪拌下、トリス(2,2,6,6-テトラメチルー4ーピペリジル) 2- ヒドロキシ-1,2,3-プロバントリカルボキシレート18.3gとトルエン 150 m 1 の混合物に、トリエチルアミン10.110、次いで塩化アセチル7.510を、それぞれ30分かけて加えた後、室温で24 時間攪拌を続けた。これから析出した結晶を濾過により除き、次いで濾液から低沸分を留去し、淡黄色の液体18.810を得た。 FD-MS M+=651

【0054】実施例2

供試試料(化合物単独または等重量混合物)を98°Cのメタンガス燃焼ガスに4時間曝露して、変色度合いを次の3段階による目視判定で評価した。数値の小さいものほど、耐変色性に優れる。なお、燃焼ガス曝露に用いた装置は、直径25cm、長さ70cmのステンレス製円筒であり、下部より燃焼ガスを発生させ、上部に試料を入れたシャーレを配置することにより、試料と燃焼ガスとを接触させた。

40 < 判定基準 >

1:変色なし、2:わずかに変色、3:変色 【0055】<供試化合物>

化-1:テトラキス-[メチレン-3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロビオネート] メタン 化-2: (実施例1で製造)トリス(1-アセチル-2,2,6, で6-テトラメチル-4-ピペリジル)2-アセチルオキシー1,2,3-プロバントリカルボキシレート

化-3: (比較例1で製造)トリス(2,2,6,6-テトラメ チル-4-ピペリジル)2-アセチルオキシ-1,2,3-プ 50 ロパントリカルボキシレート

化-4: ポリ[6-(1,1,3,3-テトラメチルプチル) イミ ノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル][(2,2,6,6-テトラメ チル-4-ピペリジル) イミノ] ヘキサメチレン[(2,2,6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) イミノール]

[0056]

【表1】

	実	施例		比 較	例	
	1	2	1	2	3	
化-1	_	1	1	1	1	
化-2	1	1	_	_	_	1
化-3	_	_	_	1	-	
化-4	-	_	_	_	1	
変色性	1	1	2	3	3	

フロントページの続き

(72)発明者 岡本 一成

大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住 友化学工業株式会社内

Fターム(参考) 4C054 AA02 BB03 CC04 DD04 DD08 EE01 FF03 FF26 ·

4H025 AA91

4J002 AA001 AB021 AC011 AC031 AC041 AC061 AC071 AC081 AC091 AC121 BB031 BB061 BB071 BB121 BB151 BB171 BB221 BB241 BC031 BC051 BC061 BC081 BC091 BD041 BD101 BD121 BE031 BF051 BG001 BG041 BG051 BG101 BN101 BN121 BN151 BP021 CB001 CC161 CC181 CC191 CD001 CF001 CF011 CF061 CF071 CF161 CF211 CG001 CH041 CH071 CH091 CK021 CL001 CN011 CN031 CP031 EU086 FD020 FD046 FD050 FD070 FD090 FD100 FD170 FD310 FD320